

刈米達夫\*, 橋本庸平\*: 植物クチクラの成分に就いて<sup>(1)</sup>

Tatsuo KARIYONE &amp; Yohei HASHIMOTO \* :

The constituents of plant cuticle.

植物体の表面を覆うクチクラは試薬に対し強い抵抗性を示し、水及び気体の通過し難い性質を有してゐる。これはクチクラにクチンと称する脂肪様物質を含有するためであると称せられて居る。クチクラの成分に就いては幾多の報告があるが、未だ化学的に充分の説明を與えられて居ない。植物の病原体は、クチクラを透して侵入することが知られてゐるが、現在もこれ等の病原体が侵入に際し、クチクラを化学的に溶解するという説と機械的に穿孔する説との両論が行われて居るので、クチクラの成分の究明は吾々植物化学者のみならず、植物病理学の見地よりも必要であることは言を俟たない。

先づ現在迄に報告されて居るクチクラの成分に関する代表的の研究の二、三に就いて述べると、Lee 及び Priestley<sup>(2)</sup> は菊、大黃、バラ花卉等のクチクラはオキシ脂肪酸を主成分として居る故、植物体内部より滲出された乾性油様の性質を有する不飽和脂肪酸が、空気中の酸素を吸収して恰も油性塗料が乾燥する如く固化してクチクラを形成すると考えた。又クチクラをクロロフォルム或いはメタノールで抽出した残渣はズダン III で染色されるが、3% アルコール製カリ液で煮沸するとクチクラの脂肪性物質は完全に鹼化除去される為、ズダン III により最早染まらぬ様になる。余等も亦これをタロヨウ、モツコク、マテバシイ、ネズミモチ等の葉に就いて追試し同様な結果を得てゐる。尙両氏の実験によれば菊の花弁のクチクラに就いてはクロロフォルム可溶部は 16% がオキシ脂肪酸であるに反し、鹼化によりはじめて溶解される部分は 80% がオキシ脂肪酸であるという。

Haves<sup>(3)</sup> は紙狀褐炭が太古の植物のクチクラを主成分としてゐる点よりクチクラが土壤、水及び其の他の試薬類に対しても強い耐久力を有することを報告してゐる。紙狀褐炭をクロロフォルムで抽出すると蠟様物質 4% を得、この中にはバルミチン酸等を含有する。Legg 及び Wheeler<sup>(4)</sup> は *Agave rigida* のクチクラの成分を研究し、メリシールアルコール  $C_{31}H_{64}O$ 、モンタニールアルコール  $C_{28}H_{56}O$  に相当する高級飽和アルコール並びに脂肪酸類を得た。余等は既に 617 種の植物に就きトリテルペンの微量化学的檢出を行い、その中約 249 種がトリテルペンの反応が陽性であることを報告した<sup>(5)</sup>。従つてトリテルペンが植物成分として普遍的に存在することを証明することが出来た<sup>(6)</sup>。又其の後種々の植物生葉に就き 330°~350° に加熱した直径 5 mm の硝子棒を 30 秒間当て生ずる死環の直径を測定した結果、クチクラ及びクチクラ層が発達し

\* 京都大學醫學部藥學科教室、神戸女子藥科大學 Pharm. Inst., Med. Faculty, Kyoto University and Kobe Pharm. College.

た植物葉に於いては死環の直径が概して大きく、又、トリテルペンが多量に含有されてゐることを知つた(6)。焼いた硝子棒を生葉に当てると熱せられた点を中心として熱水蒸気が発生し、若しクチャクラが丈夫であれば熱水蒸気が葉外に逸出せず葉内で拮がるので大きな死環を生ずるものと考えた。ソヨゴはフクラシバの別名の示す如く、熱すると葉内の水分が蒸気となつてもクチャクラの爲め容易に外部に逸出出来ず、終に葉面を破り爆発的にパチパチ音を立てるものである。

以上の事実よりクチャクラ中には前記の如きオキシ脂肪酸以外にトリテルペン(7)が存在することが予想せられるので、更に余等は後に記す如き実験を行い、実際にこれを証明することが出来た。

植物の組織中でクチャクラに最も類似した性質を有するものは、コルク層であり、クチャクラと同様に脂肪性物質に富み、試薬に対し抵抗が強く、ズデン III によりよく染色される。Drake(8)及び Zetsche(9) はコルクガシのコルクより Friedelin  $C_{30}H_{50}O_2$  及び Cerin  $C_{26}H_{50}O_3$  なるトリテルペンを分離したが、コルク層と類似性を有するクチャクラがトリテルペンを含有することは想像に難くない。又 Kuhnelt 及び Wilhelm(10) は昆虫のクチャクラがキチン以外にコレステリンを含有することを報告して居るが、植物のクチャクラがステリンと類似した、化学的性質を有するトリテルペンを含有することは興味のある事実である。

擬て余等は植物葉等のクチャクラに存在するトリテルペンを証明するのに次の如き方法を用いた。葉面に 1 滴の無水醋酸を点じ、これを小焰を以つて下方より加熱すれば無水醋酸は葉面に拮がり、葉面のクチャクラに存在する物質を溶解する。葉を傾けて無水醋酸を葉の一隅に集めて後、素早くこれを内径約 1 mm の毛細管中に吸上げ、更にこれに極く少量の濃硫酸を加えると赤色の Liebermann 反応を呈し、その呈色状態はトリテルペンに一致する。かくの如き毛細管による Liebermann 反応の確認限度は既報の如く 0.028 (ウルソール酸  $C_{30}H_{48}O_3$  の場合) に及ぶ。果実の場合も無水醋酸を点じこれを熱して表面物質を溶解せしめ、以下概ね同様にして検出を行うことが出来る。トリクロル醋酸を用うる Tschugaev 反応も概ね同様にして検し得る。本反応は確認限度は Liebermann 反応に及ばないが、トリテルペンとステリンを区別し得る利点がある(6)。斯くの如き毛細管による Liebermann 反応を数百種の植物に就き検した結果は実験の部に記すが、クチャクラにトリテルペンを含有する主なる植物科名はスイカヅラ科、キョウチクトウ科、リンドウ科、モクセイ科、イチヤクソウ科、シヤクナゲ科、ウコギ科、ミヅキ科、フトモモ科、グミ科、ツバキ科、ニシキギ科、モチノキ科、ガンコウラン科、バラ科、ユキノシタ科、トベラ科、アケビ科、ブナ科、ヤマモモ科等であり、呈色反応を殆ど認めない科もすくなくない。又吾々の実験した範囲では死環の直径が大きく、クチャクラの厚い葉は概ね多量のトリテルペンを含有してゐる。

上記の実験を行う際に毛細管中に吸上げられた無水醋酸溶液が、冷却すると一般に白

色絮状の物質が析出するが、この析出物を素焼板上に出し無水醋酸の一滴を以て洗滌した後、Liebmann 反応を検すると陰性である。例えばタラヨウの葉面に存するかゝる Liebmann 反応陰性の物質を集めると融点約  $82^{\circ}$  の白色蠟様物質が得られ、これを精製して融点  $84^{\circ}$  及び  $87^{\circ}$  の二種の物質を得た。前者は分析値より  $C_{31}H_{63}OH$  に相当する高級アルコール様物質であり、後者は  $C_{31}H_{63}OH$  に相当する高級アルコール様物質であつたが少量のため確認するに至らなかつた。余等は又ギンモクセイ、モチツツジ、カクレミノ、ツバキ等の葉より同様にして融点約  $80^{\circ}$  の蠟様物質を得た。Legg(4)等も *Agave rigida* のクチクラより類似の高級飽和アルコールを得たことは前記した通りであるが、かゝる物質がクチクラの成分として又一般に存在することは概ね確実である。以上の実験により余等はトリテルペンが植物葉等の表面に存在する物質であることを証明し得たが、然らばトリテルペンはクチクラの上を恰も蠟皮の如く被覆してゐるか、又はクチクラの一部をなすものかという点が問題となる。そこでクチクラが発達し且つトリテルペンを多量に含有する葉をとり、これを熱四塩化炭素に浸し引上げた後上記のトリテルペンの反応を検すると依然として陽性である。又四塩化炭素を溜去した、残渣は一般にトリテルペンの含量が少く、主として高級アルコール様物質より成る。従つて余等はトリテルペンがクチクラの表面を覆う物質でなく、寧ろクチクラ層の実質の一部をなすもので、恐らくオキシ脂肪酸重合物の如き物質中にトリテルペンが含まれてゐるものと考ええる。

本研究に協力された京都大学生薬学教室木村康一博士、木口太三郎氏、前田昭吾氏、並に分析を施行された岩田秀子嬢に対し謝意を表する。

- (1) 刈米、橋本：トリテルペンの研究（第6報）、第5報 薬學雜誌掲載
- (2) B. Lee and J. Priestley : Anal. Bot. 38 : 525 (1924) ; 39 : 755 (1925)
- (3) V. Haves : J. Chem. Soc. 1929, 2449
- (4) V. Legg and R. Wheeler : ibid. 1929, 2449
- (5) 刈米、橋本：薬誌，日本薬劑師協會創立記念號（昭 23）掲載
- (6) 刈米、橋本：薬誌，近刊掲載豫定；要旨，薬學研究 20 : 138（昭 23）；20 : 270（昭 23）；21 : 34（昭 21）；速報，生薬 2 : 20（昭 23）。
- (7) 融点は一様に  $200^{\circ} \sim 300^{\circ}$  内外を示し高い
- (8) Drake : J. Am. Chem. Soc. 57 : 1570, 1853 (1935) ; 61 : 3074 (1939)
- (9) F. Zetsche und F. Lüscher : J. Prak. Chem. 150 : 68 (1937)

## 実験の部

葉の表面物質が Liebmann 反応陽性を示す主要植物名 (120 種) **スイカヅラ科** ニワトコ、ソクズ、サンゴジュ、オオカメノキ、**ゴマノハグサ科** ミヤマママコナ、ヒキヨモギ、**キョウチクトウ科** テイカカヅラ、キョウチクトウ（ウルソール酸、オレアノール酸<sup>(10)</sup>）、ツルニチニチソウ、**リンドウ科** ミヤマリンドウ、センブリ（オレアノール酸<sup>(11)</sup>）、アケボノソウ、リンドウ、フデリンドウ、**モクセイ科** ギンモクセイ

(ウルソール酸)<sup>(5)</sup>, キンモクセイ, オリーブ (オレアノール酸)<sup>(12)</sup>, ネツミモチ (葉, 実), トウネツミモチ, ヒイラギ, レンギョウ, チョウセンレンギョウ, コバノトネリコ, **イチヤクソウ科** イチヤクソウ, マルバイイチヤクソウ, **シヤクナゲ科** モチツツジ (ウルソール酸)<sup>(5)</sup>, ドウダンツツジ, アクシバ, ネジキ, アセビ, リュウキユウツツジ, シラタマノキ, アセビ, シヤンヤンボ, アカモノ, ナツハゼ, コバノミツバツツジ, コケモモ (ウルソール酸)<sup>(13)</sup>, ウワウルシ (ウルソール酸, ウバオール)<sup>(14)</sup>, キバナヨウラクツツジ, **ウコギ科** カクレミノ, ヤツデ, イモノキ, タラノキ, コシアブラ **ミヅキ科** ミヅキ, アオキ, コバノガマズミ, ミヤマシグレ, ハナイカダ, クマノミヅキ, オトコヨウヅメ **フトモモ科** ユーカリ, マキバブラシノキ **グミ科** ナワシログミ, トウグミ, ツルグミ, ナツグミ **ジンチヨウゲ科** ジンチヨウゲ **ブドウ科** ブドウ (ウルソール酸, オレアノール酸)<sup>(15)</sup> **ツバキ科** ヒサカキ, サザンクラ, ハマヒサカキ, ツバキ, モツコク, サカキ, チャ ( $\beta$ -アミリン, パラトルイピン)<sup>(16)</sup> **ニシキギ科** マユミ, マサキ **モチノキ科** ソヨゴ, タラヨウ (ウルソール酸)<sup>(5)</sup>, オオバウメモドキ, クロソヨゴ, マルバウメモドキ, ナナミノキ, ツルツゲ, イヌツゲ, ナガバノイヌツゲ, クロガネモチ, **ガンコウラン科** ガンコウラン **バラ科** ビワ, ノイバラ, オオフジイバラ, ナニワイバラ, カナメモチ, ナワシロイチゴ, フユイチゴ, ウワミズザクラ, ヒイラギガシ, クサボケ, ナシ, ダイコンソウ, ナンキンナナカマド, サンシヨウバラ, オオカナメモチ, シデザクラ, バクチノキ (葉, 実), マルバフユイチゴ, スモモ (葉, 実), ワレモコウ, タチバナモドキ (ウルソール酸実, 葉)<sup>(17)</sup>, クマイチゴ, リンゴ, **ユキノシタ科** ユキノシタ **トベラ科** トベラ, **アケビ科** トキワアケビ, アケビ **ヤマゲルマ科** ヤマゲルマ **アカサ科** ホウレンソウ, **タデ科** ツルドクダミ **ブナ科** シイ, シラカシ, ホソバシラカシ, アラカシ, ウバメガシ, マテバシイ, アベマキ, **タデ科** ツルドクダミ **ヤマモモ科** ヤマモモ **アヤメ科** ネジアヤメ

#### 死環の直径の測定法

直径 5 mm の硬質硝子管の一端に白金, 白金ロジウム熱電堆を熔封し, ガス焰を以つて加熱し最初にナトリウムの焰色を生ずる瞬間の温度を測定し, 十数回繰返した結果 330°~350°を示した。同質のよく先端を焼いた直径 5 mm の硝子棒の一端を焰色を生ずる点まで加熱し, これを 30 秒間新鮮な葉の表面に当てゝ生ずる死環の直径を求め 3 回繰返してその最大値をとり死環の直径 Rmm とする。かくて 93 種の葉に就き R の値を求めたところ, その最大値は 18 mm, 最小値は 7 mm であつた。

各種植物葉の死環直径とクチクラの厚さ及びトリテルペノイド含量

各種植物の採集直後の葉に就き R の値を測定し, これを次表に示す。又括弧内の数値はクチクラをズダン III を以つて染色し, 染色部の厚さを測定し, 葉の表及び裏の平均値を  $\mu$  を以つて示したものである。本表を見ると R の値はクチクラの厚さよりも

寧ろトリテルペノイド含量に比例してゐる。従つてクチクラの熱水蒸気の透過性は、その厚さよりも寧ろトリテルペンの含量に関係がある。従つてクチクラの熱水蒸気の、透過性は厚さよりも、その形成物質の種類に関係してゐることがわかる。即ちトリテルペンの如き高融点物質を多量に含有するクチクラは耐熱性を有してゐる為水蒸気を容易に通過させない為であろう。

Diameter of black rings Rmm.	Triterpen content	Plant names (Average thickness of the cuticle)
18~14	+	タラヨウ(19.3), オオカナメモチ, モチノキ
	+	オリーブ(10.8), イヌツゲ(8), アカモノ, クロガネモチ, ナシ(6), ソヨゴ(7)
	+	スダジイ(2,7), シラカシ, マサキ
13~12	+	ユーカリ
	+	カナメモチ(8.1), サンゴジュ(7.9), ナワシログミ(7.2), ウバメガシ(7.1), ネヅミモチ(5.4), ハマヒサカキ(4.2), ビワ, ナガバノイヌツゲ
	+	マデバシイ(4.5), アオキ(3.8), ヒサカキ(3.6), サザンカ, ソメイヨシノ, ナナミノキ, チャヤ, マンリョウ
	-	キク, キミガヨラン, ダイコン, ボブラ
11	+	モツコク(日向8.6, 日陰7.1), キンモクセイ(5.6), カクレミノ(3.3), ニワトコ
	+	ドウダンツツジ
	+	トベラ(6.8), ノイバラ, チヨウセンレンギョウ
	-	キクイモ, カタバミ
10	+	キョウテクトウ(7.7), ギンモクセイ(5.6), ヤツデ(5.6), ヤマモモ
	+	ホソバシラガシ, タチバナモドキ, リュウキユウツツジ, ツバキ(5.6), イチヨウ, サカキ
	-	ジンチョウゲ(5.4), ヒイラギナンテン(5), モクレン(2.7), アラギリ, アメリカスズカケノキ, アカメガシワ, アラツツラフジ, バシヨウ, ナツミカン, トウゴマ, イワタバコ, ミヤマハンノキ, ツクバネ, ヤマナラシ, ヤブマオ
9	+	ホウレンソウ, ハルコガネバナ

9.	—	サツマイモ, ヒメムカシヨモギ, ヘチマ, ハクサイ, タラノキ, タカサブロウ, ツタ, ヌルデ, ムクロジ
8~7	±	ホウライチク, キンミツヒキ
	—	オクラ, カタバミ, キリ, キササゲ, ナンテン, ナス, ハラン, ハギ, ボントクタデ, ニチニチソウ, ヨウシ ユヤマゴボウ, ヤブラン, ヤブコウジ

- (10) 石館, 田村善藏, 岡田, 薬誌 : 67 : 206 (昭 22)  
 (11) 刈米, 松島 : 薬誌 47 : 133 (昭 2); 桑田, 松川 : 薬誌 53 : 680  
 (12) Ruzicka u. Hofmann : Helv. 19 : 122 (1936)  
 (13) 刈米, 渥美 : 薬誌 40 : 639 (大 9)  
 (14) 藤井, 大隅 : 薬誌 57 : 178 (昭 14)  
 (15) Markley and Sando : J. Biol. Chem. 123 : 641 (1938)  
 (16) 酒戸 : 農化 18 : 524 (昭 17)  
 (17) 島田 : J. Pharm. Soc. Jap. 59 : 621 (1939)

When a drop of acetic anhydride put on the plant-leaf, is heated from below by a small flame, the substance, which is contained in the cuticle of the leaf is dissolved in acetic anhydride. First we suck the drop up quickly, then a very small quantity of concentrated sulfuric acid into a capillary tube with the diameter of about one millimeter, a red coloration (Liebermann's reaction) occurs if there exist some triterpenes.

By such a microchemical method the authors found 120 species of plants containing much triterpens in the cuticle of leaves. So carrying the test with about the leaves of 617 species of plants, we have certified the fact that in the well developed cuticle much triterpenes are contained and the leaf which develops the large black ring by pressing with a heated glass rod, has generally a strong cuticle.